

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日      2 0 0 3 年   3 月 2 4 日  
Date of Application:

出 願 番 号      特 願 2 0 0 3 - 0 8 0 1 1 4  
Application Number:  
[ST. 10/C]:      [ J P 2 0 0 3 - 0 8 0 1 1 4 ]

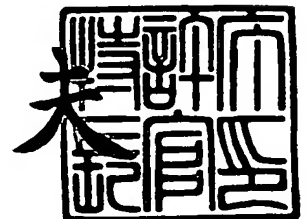
願      人      日 本 油 脂 株 式 会 社  
Applicant(s):

CERTIFIED COPY OF  
PRIORITY DOCUMENT

2 0 0 4 年   4 月   1 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今 井 康 夫



【書類名】 特許願

【整理番号】 NYU203

【提出日】 平成15年 3月24日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 D21H 17/07

【発明の名称】 紙の製造方法

【請求項の数】 3

【発明者】

    【住所又は居所】 兵庫県西宮市東鳴尾町 1 - 1 - 1 3 - 3 0 5

    【氏名】 玉井 哲也

【発明者】

    【住所又は居所】 兵庫県伊丹市池尻 1 - 3 2 3 - 3

    【氏名】 中村 康行

【発明者】

    【住所又は居所】 兵庫県西宮市東鳴尾町 1 - 1 - 1 3 - 5 1 0

    【氏名】 浅倉 一巖

【特許出願人】

    【識別番号】 000004341

    【氏名又は名称】 日本油脂株式会社

【代理人】

    【識別番号】 100078732

    【弁理士】

    【氏名又は名称】 大谷 保

【手数料の表示】

    【予納台帳番号】 003171

    【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

    【物件名】 明細書 1

    【物件名】 要約書 1

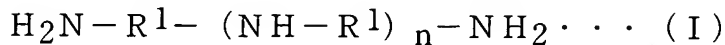
【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 紙の製造方法

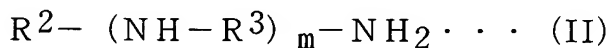
【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) (a) 炭素数12～22のカルボン酸と、一般式 (I)



(式中、 $\text{R}^1$ は炭素数1～4のアルキレン基、 $n$ は1～3の整数を示す。)

で表されるポリアルキレンポリアミンを、モル比1.7：1ないし $(n+1.3)$ ：1の割合で反応させて得られるアミドアミン化合物、その酸塩及び四級アンモニウム塩、並びに (b) 炭素数12～22のカルボン酸と、一般式 (II)



(式中、 $\text{R}^2$ は炭素数12～22の直鎖状若しくは分岐鎖を有するアルキル基又はアルケニル基、 $\text{R}^3$ は炭素数1～4のアルキレン基、 $m$ は1～3の整数を示す。)

で表されるアルキルポリアミンを、モル比0.7：1ないし1.3：1の割合で反応させて得られるアミドアミン化合物、その酸塩及び四級アンモニウム塩、の中から選ばれる少なくとも一種からなり、かつ0.1重量%水分散液の表面張力が10～60mN/mの範囲内にあるアミド化合物と、(B) ポリアクリルアミド系高分子化合物からなる製紙用添加剤とを用いることを特徴とする紙の製造方法。

【請求項2】 (A) 成分における (a) 及び (b) 成分の原料として用いられる炭素数12～22のカルボン酸が、不飽和結合及び／又は分岐鎖を有するカルボン酸を少なくとも40重量%含むものである請求項1記載の紙の製造方法。

【請求項3】 (A) 成分における (a) 成分を構成するアミドアミン化合物が、三級アミン価／全アミン価比0.60～0.99のものである請求項1又は2記載の紙の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は紙の製造方法に関する。さらに詳しくは、本発明は、紙力を低下させ

ることなく、嵩高な紙を得ることができると共に、抄紙工程でのろ水性と歩留りを向上させることができる紙の製造方法に関するものである。

## 【0002】

### 【従来の技術】

近年、紙製品の製造コストの低減から、紙を製造する際のパルプ使用量を少なくし、様々な紙製品の坪量を下げる試みが行われている。また、環境保護及び資源の有効利用の観点からも紙の軽量化、古紙パルプの再利用が求められている。しかしながら、坪量を低下させた紙や、パルプ繊維が短くやせている古紙パルプを多く配合した紙では、紙の厚さが薄くてボリューム感が乏しく、また、印刷したインクが裏側へ抜けるなどの問題が生じる。そこで、少ないパルプでも厚みのある嵩高な紙が望まれている。

嵩高な紙を得る方法として、例えばパルプに架橋剤を反応させる方法（例えば特許文献1、特許文献2参照）、合成繊維との混抄を行う方法（例えば、特許文献3参照）、パルプ間に無機物等の充填物を満たす方法（例えば、特許文献4参照）、発泡性粒子を用いる方法（例えば、特許文献5、特許文献6参照）が開示されている。しかしながら、架橋パルプや合成繊維等の使用は、紙のリサイクルを不可能にしてしまい、パルプ間に充填物を満たす方法や発泡性粒子を用いる方法では、紙力が著しく低下するという問題がある。

## 【0003】

薬剤を添加して嵩高な紙を得る方法として、脂肪酸及び脂肪酸エステルのポリオキシアルキレン付加物からなる添加剤を使用する方法（例えば、特許文献7参照）、油脂又は糖アルコール系非イオン性界面活性剤を用いた添加剤を使用する方法（例えば、特許文献8参照）、四級アンモニウム塩、アルキルアミン及びベタイン型両性界面活性剤と非イオン性界面活性剤とを併用した添加剤を使用する方法（例えば、特許文献9参照）が開示されている。しかしながら、これらの方法では十分な嵩高効果を得ることはできず、また、紙力が低下するという問題がある。さらに脂肪酸と特定のアミン化合物を反応させて得られる縮合物を添加する方法が開示されているが（例えば特許文献10参照）、紙力が低下するという問題がある。

紙力を増す方法として、澱粉、ポリアクリルアミド、ポリアミドポリアミン-エピクロルヒドリン樹脂等の高分子化合物を添加する方法が知られている。しかしながら、前述の嵩高な紙を得るための薬剤とこれらの高分子化合物を抄紙系で併用した場合には、薬剤による嵩高効果が低下するという問題がある。

また、古紙パルプの配合量増加に伴って、抄紙系中の微細繊維及び炭酸カルシウムなどの填料が増加している。近年は白水のクローズド化が進んでおり、これらの微細繊維及び填料を紙に多く歩留らせることが課題となっている。また、抄紙系中の微細繊維及び填料が増加すると、パルプスラリーのろ水性が低下する。ろ水性が低下すると、紙を製造する際の乾燥に要する熱量あるいは時間が増加し、生産性が低下するという問題がある。歩留り及びろ水性を向上させる方法として、ポリアクリルアミド、ポリエチレンイミン等の高分子化合物を添加する方法が知られている。しかしながら、前述の嵩高な紙を得るための薬剤とこれらの高分子化合物を抄紙系で併用した場合には、薬剤による嵩高効果が低下するという問題がある。

#### 【 0 0 0 4 】

##### 【特許文献 1】

特開平 4 - 1 8 5 7 9 1 号 公報

##### 【特許文献 2】

特開平 4 - 1 8 5 7 9 2 号 公報

##### 【特許文献 3】

特開平 3 - 2 6 9 1 9 9 号 公報

##### 【特許文献 4】

特開平 3 - 1 2 4 8 9 5 号 公報

##### 【特許文献 5】

特開平 5 - 2 3 0 7 9 8 号 公報

##### 【特許文献 6】

特開平 1 1 - 2 0 0 2 8 2 号 公報

##### 【特許文献 7】

特開平 1 1 - 2 0 0 2 8 4 号 公報

## 【特許文献 8】

特開平 11-200283 号 公報

## 【特許文献 9】

特開平 11-269799 号 公報

## 【特許文献 10】

特開 2002-275786 号 公報

## 【0005】

## 【発明が解決しようとする課題】

本発明は、このような状況下で、紙力を低下させることなく、嵩高な紙を得ることができると共に、抄紙工程でのろ水性と歩留りを向上させることができる紙の製造方法を提供することを目的とするものである。

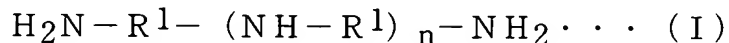
## 【0006】

## 【課題を解決するための手段】

本発明者らは高分子の添加剤を使用した場合に、十分な嵩高効果が得られないという問題を解決するために鋭意検討した結果、高分子添加剤としてポリアクリルアミド系製紙用添加剤を使用し、同時に特定の構造を有したアミド化合物であり、かつ特定の表面張力を有する化合物を使用することで、紙力を低下させることなく、十分な嵩高効果とろ水性、歩留りの向上が得られることを見出した。本発明は、かかる知見に基づいて完成したものである。

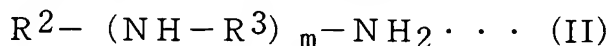
すなわち本発明は、

- (1) (A) (a) 炭素数 12～22 のカルボン酸と、一般式 (I)



(式中、 $\text{R}^1$  は炭素数 1～4 のアルキレン基、 $n$  は 1～3 の整数を示す。)

で表されるポリアルキレンポリアミンを、モル比 1.7 : 1 ないし  $(n+1.3) : 1$  の割合で反応させて得られるアミドアミン化合物、その酸塩及び四級アンモニウム塩、並びに (b) 炭素数 12～22 のカルボン酸と、一般式 (II)



(式中、 $\text{R}^2$  は炭素数 12～22 の直鎖状若しくは分岐鎖を有するアルキル基又はアルケニル基、 $\text{R}^3$  は炭素数 1～4 のアルキレン基、 $m$  は 1～3 の整数を示す

。)

で表されるアルキルポリアミンを、モル比 0.7 : 1 ないし 1.3 : 1 の割合で反応させて得られるアミドアミン化合物、その酸塩及び四級アンモニウム塩、の中から選ばれる少なくとも一種からなり、かつ 0.1 重量%水分散液の表面張力が 10 ~ 60 mN/m の範囲内にあるアミド化合物と、(B) ポリアクリルアミド系高分子化合物からなる製紙用添加剤とを用いることを特徴とする紙の製造方法、

(2) (A) 成分における (a) および (b) 成分の原料として用いられる炭素数 12 ~ 22 のカルボン酸が、不飽和結合及び／又は分岐鎖を有するカルボン酸を少なくとも 40 重量%含むものである上記 (1) の紙の製造方法、及び

(3) (A) 成分における (a) 成分を構成するアミドアミン化合物が、三級アミン価／全アミン価比 0.60 ~ 0.99 のものである上記 (1)、(2) の紙の製造方法、

を提供するものである。

#### 【0007】

##### 【発明の実施の形態】

本発明の紙の製造方法においては、(A) 成分であるアミド化合物と、(B) 成分であるポリアクリルアミド系高分子化合物からなる製紙用添加剤とを組み合わせさせて用いる。

前記 (A) 成分のアミド化合物としては、(a) 炭素数 12 ~ 22 のカルボン酸とポリアルキレンポリアミンを反応させて得られるアミドアミン化合物、その酸塩及び四級アンモニウム塩、並びに (b) 炭素数 12 ~ 22 のカルボン酸とアルキルポリアミンを反応させて得られるアミドアミン化合物、その酸塩及び四級アンモニウム塩、の中から選ばれる少なくとも一種が用いられる。

#### 【0008】

本発明において、前記 (a) 成分及び (b) 成分の原料の一つとして用いられる炭素数 12 ~ 22 のカルボン酸は飽和カルボン酸、不飽和カルボン酸のいずれであってもよいし、直鎖状カルボン酸、分岐鎖を有するカルボン酸のいずれであってもよいが、後述のように不飽和結合及び／又は分岐鎖を有するカルボン酸を

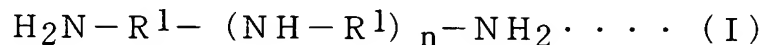


特定割合以上含むものが好ましい。炭素数 12～22 のカルボン酸の例としては、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、イソパルミチン酸、パルミトレイン酸、ステアリン酸、イソステアリン酸、オレイン酸、リノール酸、リノレン酸、アラキン酸、ベヘン酸、エルカ酸等の一種又は二種以上の混合物や、ヤシ油脂肪酸、パーム油脂肪酸、牛脂脂肪酸、豚脂脂肪酸、大豆油脂肪酸、なたね油脂肪酸、トール油脂肪酸、オリーブ油脂肪酸、カカオ油脂肪酸、ごま油脂肪酸、トウモロコシ油脂肪酸、ヒマワリ油脂肪酸、綿実油脂肪酸などの天然油脂由来の混合脂肪酸及びこれらの水素添加物などが挙げられる。これらの中で炭素数 16～22 のカルボン酸が好ましい。炭素数 12 未満のカルボン酸では十分な嵩高効果が発揮されないし、22 を超えるカルボン酸では取り扱いが困難になる。

#### 【0009】

本発明においては、前記カルボン酸として、不飽和結合及び／又は分岐鎖を有するカルボン酸を少なくとも 40 重量%含むものが好ましく用いられる。これにより、得られるアミド化合物の取り扱いが容易になると共に、嵩高性も向上する。不飽和カルボン酸を 40～100 重量%含む天然の混合脂肪酸としては、大豆油脂肪酸、パーム油脂肪酸、オリーブ油脂肪酸、カカオ油脂肪酸、ゴマ油脂肪酸、トウモロコシ油脂肪酸、ヒマワリ油脂肪酸、綿実油脂肪酸、牛脂脂肪酸、豚脂脂肪酸等が挙げられる。より好ましくは、大豆油脂肪酸、オレイン酸、エルカ酸である。

本発明において、前記 (a) 成分のもう一つの原料であるポリアルキレンポリアミンとしては、一般式 (I)



で表される化合物が用いられる。

#### 【0010】

前記一般式 (I) において、 $\text{R}^1$  は炭素数 1～4 のアルキレン基であり、具体的にはメチレン基、エチレン基、トリメチレン基、テトラメチレン基、ブチレン基が挙げられ、一種又は二種以上を用いることができる。好ましい  $\text{R}^1$  はエチレン基である。アルキレン基の炭素数が 4 を超える場合は取り扱いが困難になる。 $n$  は 1～3 の整数である。すなわちこの一般式 (I) で示される化合物は分子中に

少なくとも3つのアミノ基を有するポリアルキレンポリアミンである。このような化合物以外のポリアルキレンポリアミンでは嵩高性向上効果が小さい。

前記カルボン酸と一般式 (I) で表されるポリアルキレンポリアミンの使用割合は、モル比で1.7 : 1ないし  $(n+1.3) : 1$  の範囲である。カルボン酸のモル比が1.7より小さいと十分な嵩高効果が得られないし、 $(n+1.3)$ より大きいと取り扱いが困難になる。好ましいモル比は1.9 : 1ないし  $n+1.1 : 1$  の範囲である。

#### 【0011】

前記カルボン酸と一般式 (I) で示されるポリアルキレンポリアミンを反応させた場合、酸価が仕込み時の理論酸価の10%以下になるまではカルボン酸がアミノ基と反応するアミド化反応が優先的に起こり、全アミン価に対する三級アミン価の比率が0~0.4である化合物が得られる。しかし、酸価が仕込み時の理論酸価の10%以下になった時点以降は反応時間に対する酸価の減少が小さくなるため、通常のアミド化反応ではこの段階で反応を終了する。そしてこの段階から更に反応を進めると、アミド化合物のアミド基とアミノ基が脱水縮合し、三級アミンを有する化合物が生成され、全アミン価に対する三級アミンの比率が0.4以上である化合物が得られる。本発明の三級アミン価/全アミン価比が0.60~0.99である化合物は、仕込み時の理論酸価の10%以下になった段階の酸価から、さらにその75%以下にまで酸価が下がるまで反応を進めることによって得られるものである。アミド化合物のアミド基とアミノ基を脱水縮合させる方法は、特に限定されるものではないが、アミド化合物生成後に減圧反応を行うことや更に高温での反応を行うことなどにより達成できる。本発明におけるカルボン酸と一般式 (I) で示されるポリアルキレンポリアミンを反応させて得られる化合物の三級アミン価/全アミン価比は、0.60~0.99であることが好ましく、更に好ましくは0.70~0.99である。この値が上記範囲内にあればパルプスラリー中での起泡性が改善され、また取り扱いが容易になる。

#### 【0012】

本発明においては、(a)成分として、このようにして得られるアミドアミン化合物を用いてもよいし、その酸塩を用いてもよく、あるいは四級化剤を反応

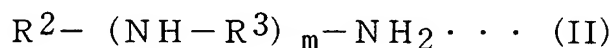
させて得られる四級アンモニウム塩を用いてもよい。

前記アミドアミン化合物の酸塩の形成に用いる酸としては、例えば塩酸、硫酸、炭酸、硝酸、リン酸、蟻酸、酢酸、プロピオン酸、オクチル酸、酪酸、シュウ酸、マロン酸、イタコン酸、アジピン酸、コハク酸、セバシン酸、クエン酸、ヒドロキシ安息香酸、リンゴ酸、ヒドロキシマロン酸、乳酸、サリチル酸、ヒドロキシ百草酸、アスパラギン酸、グルタミン酸、タウリン、スルファミン酸、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、オレイン酸等が挙げられる。これらの中では、蟻酸、酢酸及び乳酸が好ましい。

また、前記アミドアミン化合物の四級アンモニウム塩の形成に用いる四級化剤としては、例えばジメチル硫酸、ジエチル硫酸、メチルクロリドなどが挙げられる。

#### 【0013】

本発明において、前記 (b) 成分のもう一つの原料であるアルキルポリアミンとしては、一般式 (II)



で表される化合物が用いられる。

前記一般式 (II) において、 $R^2$ は炭素数 12～22 の直鎖状若しくは分岐鎖を有するアルキル基又はアルケニル基であり、具体的にはドデシル基、トリデシル基、イソトリデシル基、テトラデシル基、テトラデセニル基、ペンタデシル基、ヘキサデシル基、イソヘキサデシル基、ヘキサデセニル基、ヘプタデシル基、オクタデシル基、オクタデセニル基、ノナデシル基、イコシル基、ヘンイコシル基、ドコシル基等が挙げられる。好ましくは炭素数 16～22 の分岐鎖を有するアルキル基、又はアルケニル基である。炭素数が 12 より小さいと十分な嵩高効果が得られないし、炭素数が 22 より大きいと取り扱いが困難になる。

#### 【0014】

また、 $R^3$ は炭素数 1～4 のアルキレン基であり、具体的には、一般式 (I) における  $R^1$  の説明で例示した基と同じものを挙げることができる。 $m$  は 1～3 の整数である。すなわち、この一般式 (II) で表される化合物は、分子中に少なくとも 2 つのアミノ基を有するアルキルポリアミンである。このような化合物以

外のアルキルポリアミンでは嵩高性向上効果が小さい。

前記カルボン酸と一般式 (II) で表されるアルキルポリアミンの使用割合は、モル比で 0.7 : 1 ないし 1.3 : 1 の範囲である。カルボン酸のモル比が 0.7 より小さいと十分な嵩高効果が得られないし、1.3 より大きいと取り扱いが困難になる。好ましいモル比は 0.9 : 1 ないし 1.1 : 1 の範囲である。

本発明においては、(b) 成分として、このようにして得られるアミドアミン化合物を用いてもよいし、その酸塩を用いてもよく、あるいは四級化剤を反応させて得られる四級アンモニウム塩を用いてもよい。前記アミドアミン化合物の酸塩を形成する酸、及び四級アンモニウム塩を形成する四級化剤としては、前述の (a) 成分において説明したとおりである。

#### 【0015】

本発明の紙の製造方法においては、(A) 成分として、前述の (a) 成分であるアミドアミン化合物、その酸塩及び四級アンモニウム塩、並びに前述の (b) 成分であるアミドアミン化合物、その酸塩及び四級アンモニウム塩の中から選ばれる少なくとも一種からなり、かつ 0.1 重量%水分散液の表面張力が 10 ~ 60 mN/m の範囲内にあるアミド化合物が用いられる。0.1 重量%水分散液の表面張力が 10 ~ 60 mN/m の範囲内にあるアミド化合物は、(a) 成分あるいは (b) 成分の原料カルボン酸に不飽和結合または分岐鎖を有する炭素数 12 ~ 22 のカルボン酸を少なくとも 40 重量%含むカルボン酸を用いることで得られる。該アミド化合物の表面張力が 60 mN/m を超えると、ポリアクリルアミド系高分子からなる製紙用添加剤と併用した場合に十分な嵩高効果が得られず好ましくない。本発明においては、この表面張力は 30 ~ 60 mN/m の範囲であることが更に好ましい。

一方、(B) 成分のポリアクリルアミド系高分子化合物からなる製紙用添加剤としては、アニオン性ポリアクリルアミド、カチオン性ポリアクリルアミド、両性ポリアクリルアミドなどが挙げられる。アニオン性ポリアクリルアミドとしては、アクリルアミドとアクリル酸又はメタクリル酸等のアニオン性モノマーとの共重合物、ポリアクリルアミドの部分加水分解物などが挙げられる。カチオン性ポリアクリルアミドとしては、ポリアクリルアミドのマンニツヒ変性物、ホフマ

ン分解物、あるいはアクリルアミドとジメチルアミノエチルメタクリレート、ジアリルジメチルアンモニウムクロリド、ジアリルジエチルアンモニウムクロリド、メタクロイルオキシエチルトリメチルアンモニウムメチルサルフェート、メタクロイルオキシエチルトリメチルアンモニウムメチルクロリド、メタクリルアミドプロピルトリメチルアンモニウムクロリド等のカチオン性モノマーとの共重合物などが挙げられる。両性ポリアクリルアミドとしては、アクリルアミドとアニオン性モノマー及びカチオン性モノマーの共重合物、アクリルアミドと上記アニオン性モノマーとの共重合物のマンニツヒ変性物、ホフマン分解物などが挙げられる。これらの中でもカチオン性ポリアクリルアミド及び両性ポリアクリルアミドが好ましい。これらのポリアクリルアミド系高分子化合物は、一種を単独で用いてもよく、二種以上を組み合わせ用いてもよい。

#### 【0016】

本発明の紙の製造方法においては、前記（A）成分であるアミド化合物の使用量は、パルプに対して有効成分として0.03～8重量%の範囲が好ましく、有効成分として0.1～4重量%の範囲が特に好ましい。また（B）成分であるポリアクリルアミド系高分子化合物の使用量は、パルプに対して有効分として0.01～5重量%が好ましく、有効分として0.01～3重量%が特に好ましい。

本発明において、紙用添加剤として、（A）成分及び（B）成分を使用する原料パルプとしては、化学パルプ（針葉樹若しくは広葉樹の晒し又は未晒しクラフトパルプ等）、機械パルプ（グランドパルプ、サーモメカニカルパルプ、ケミサーモメカニカルパルプ等）、脱墨パルプ（新聞、雑誌古紙等）などを単独又は任意の割合で混合したものを選択することができる。

#### 【0017】

また本発明の紙の製造方法は、製紙工程において一般的に使用される添加薬剤、例えばアルキルケテンダイマー、ロジン等のサイズ剤、カオリン、タルク、炭酸カルシウム等の填料、硫酸バンド、塩化アルミニウム、アルミン酸ナトリウム、ポリビニルアルコール、ラテックス等の内添助剤などを使用することも可能である。さらに、ピッチコントロール剤、スライムコントロール剤等の添加薬剤も使用用途に応じて使用することができる。

## 【0018】

## 【実施例】

次に、本発明を実施例及び比較例により具体的に説明するが、本発明は、この実施例によりなんら限定されるものではない。

## 合成例 1

攪拌機、冷却管、温度計及び窒素導入管を備えた4つ口フラスコに、オレイン酸 298.7 g (1.05 モル) 及びジエチレントリアミン 51.5 g (0.5 モル) を仕込み、窒素雰囲気下、180℃まで昇温し、水を系外へ除去しながら 180℃で2時間反応を行い、全アミン価 90.0、三級アミン価 28.2 のアミドアミン化合物を得た。このアミドアミン化合物 200 g に蟻酸 15.4 g を加えて攪拌し、アミド化合物 A を得た。原料及び結果を第 1 表に示す。

## 【0019】

## 合成例 2

攪拌機、温度計を備えた耐圧反応装置に、合成例 1 と同じ操作で合成した全アミン価 90.0 のアミドアミン化合物 345.0 g (0.55 モル) とエタノール 400 g を仕込み、60℃にて気相部を窒素置換した後に、攪拌しながら 90℃でメチルクロリド 58.7 g (1.16 モル) を 4 時間反応させた。反応終了後に減圧下で、メチルクロリドを除去し、全アミン価が 0.1 未満であるアミド化合物 B を得た。原料及び結果を第 1 表に示す。

## 【0020】

## 合成例 3

攪拌機、冷却管、温度計及び窒素導入管を備えた4つ口フラスコに、大豆脂肪酸 283.0 g (1 モル) 及びジエチレントリアミン 51.5 g (0.5 モル) を仕込み、窒素雰囲気下、180℃まで昇温し、水を系外へ除去しながら 180℃で2時間反応を行った。さらに、180℃、1.3 kPa の減圧条件下、5 時間の脱水反応を行い、全アミン価 90.8、三級アミン価 81.8 のアミドアミン化合物を得た。このアミドアミン化合物 200 g に酢酸 20.4 g を加えて攪拌し、アミド化合物 C を得た。原料及び結果を第 1 表に示す。

## 【0021】

## 合成例 4

攪拌機、温度計を備えた反応容器に、合成例 3 と同じ操作で得た全アミン価 90.8 のアミドアミン化合物 333.0 g (0.54 モル) とエタノール 400 g を仕込み、60℃にて気相部を窒素置換した後に、攪拌しながら 70℃でジメチル硫酸 67.7 g (0.54 モル) を 2 時間反応させ、全アミン価が 0.1 未満であるアミド化合物 D を得た。原料及び結果を第 1 表に示す。

## 【0022】

## 合成例 5～9 及び 13～17

第 1 表に示した化合物を所定のモル比にて、合成例 1 と同様の操作を行い、アミド化合物 E～I 及び M～Q を得た。塩にする際に用いる酸はアミドアミン化合物の全アミン価に対して 1.05 倍モル量を添加した。結果を第 1 表に示す。

## 【0023】

## 合成例 10～12

第 1 表に示した化合物を所定のモル比にて、合成例 2 と同様の操作を行い、アミド化合物 J～L を得た。結果を第 1 表に示す。

このようにして得られたアミド化合物 A～Q の 0.1 重量%水分散液の表面張力を下記の方法に従って測定した。その結果を第 1 表に示す。

## 【0024】

## &lt;表面張力の測定&gt;

アミド化合物を有効分 0.1 重量%に調製し、これを試料としてウィルヘルミ一式表面張力計（協和科学（株）製「協和 CBVP 式表面張力計 A-型」）にて、白金プレートを用いて表面張力を測定した。

## 【0025】

【表1】

第1表

アミド化合物								
No.	アミドアミン化合物				酸	四級化剤	0.1重量%水分散液 の表面張力(mN/m)	
	一般式(1)、(2)で表される化合物	モル比	全アミン価	三級アミン価				
	カルボン酸							
A	オレイン酸	ジエチレントリアミン	2:1:1	90.0	28.2	蟻酸	—	48.8
B	オレイン酸	ジエチレントリアミン	2:1:1	90.0	28.2	—	メチルクロリド	48.1
C	大豆脂肪酸	ジエチレントリアミン	2:1	90.8	81.8	酢酸	—	52.8
D	大豆脂肪酸	ジエチレントリアミン	2:1	90.8	81.8	—	ジメチル硫酸	51.5
E	リシノール酸	トリエチレンテトラミン	1.9:1	160.2	68.2	—	—	34.3
F	イソパルミチン酸	トリエチレンテトラミン	2.9:1	72.8	3.4	酢酸	—	44.1
G	リシノール酸	オレイルプロピレンジアミン	1:1	87.9	5.6	—	—	55.7
H	エルカ酸	オレイルプロピレンジアミン	1.1:1	92.6	2.1	乳酸	—	56.1
I	イソステアリン酸	テトラエチレンペンタミン	2:1	233.1	71.4	蟻酸	—	41.9
J	牛脂脂肪酸	牛脂アルキルプロピレンジアミン	1:1	86.9	11.8	—	メチルクロリド	54.2
K	2-エチルヘキサン酸	ジエチレントリアミン	2:1	179.7	39.6	—	メチルクロリド	57.4
L	カプロン酸	オレイルプロピレンジアミン	1.1:1	124.7	4.1	—	メチルクロリド	52.1
M	オレイン酸	エチレンジアミン	1:1	169.8	4.7	—	—	52.3
N	オレイン酸	メチルアミノプロポルアミン	1:1	157.2	2.9	酢酸	—	49.6
O	牛脂脂肪酸	トリエチレンテトラミン	0.9:1	418.6	9.4	乳酸	—	56.9
P	大豆脂肪酸	牛脂アルキルプロピレンジアミン	0.3:1	220.0	1.2	—	—	50.2
Q	ステアリン酸	ジエチレントリアミン	2.2:1	89.9	30.1	酢酸	—	67.4



また、以下に上記合成に用いたカルボン酸中の不飽和結合あるいは分岐鎖を有するカルボン酸の重量%を示す。

オレイン酸	95重量%
大豆脂肪酸	83重量%
リシノール酸	95重量%
イソパルミチン酸	98重量%
エルカ酸	94重量%
牛脂脂肪酸	45重量%
2-エチルヘキサン酸	0重量%
カプロン酸	0重量%
ステアリン酸	0重量%

#### 【0026】

##### 実施例 1

##### (1) 抄紙

フリーネス250mlであるLBKP（広葉樹晒パルプ）を離解機（熊谷理研（株）製）で離解し、1重量%パルプスラリーを調製した。このパルプスラリーを200ミリリットル容量のビーカーに120gとり、炭酸カルシウムスラリーを有効分として対パルプ0.5重量%を添加して、径4.5cmのタービン羽根により、250rpmで1分間攪拌した。その後、「TAPPIスタンダードシートマシン」（安田精機（株）製）により抄紙し、油圧プレス機（安田精機（株）製）により、0.35MPaで5分間プレス後、ドラム式ドライヤー（安田精機（株）製）により105℃、5分の乾燥を行い、手すきシートを得た。この手すきシートを温度23℃、湿度50%の恒温恒湿室にて17時間調湿した。なお、アミド化合物Aは、有効成分10重量%の水分散体に希釈してから使用した（以下、同様）。

#### 【0027】

##### (2) 嵩高効果の評価

調湿した手すきシートの厚さをJIS式紙圧測定機（シチズン時計（株）製「MEI-10」）により異なる10箇所の厚さを測定し、その平均値より求めた。

手すきシートの坪量と厚さから求めた密度により嵩高効果を評価した。嵩高効果は、ブランク（比較例 1）に対する密度の比で評価した。

密度 = (手すきシートの坪量 ( $\text{g}/\text{m}^2$ ) / (手すきシートの厚さ ( $\mu\text{m}$ ))

ブランクを 100%とした場合の密度

○： 95.0%未満 嵩高効果良好

×： 95.0%以上 嵩高効果不十分

【0028】

### (3) 紙力の評価

調湿した坪量  $60 \text{ g}/\text{m}^2$ の手すきシートを  $15 \times 120 \text{ mm}$ に裁断し、引張り圧縮試験機（（株）今田製作所製）にて、引張り強度を測定した。引張り強度と坪量から求めた裂断長により紙力を評価した。紙力はブランク（比較例 1）に対する裂断長の比で評価した。

裂断長 ( $\text{km}$ ) = (引張り強さ ( $\text{N}$ )  $\times 1000$ ) / ( $9.81 \times$ 試験片の幅 ( $\text{mm}$ )  $\times$ 試験片の坪量 ( $\text{g}/\text{m}^2$ ))

ブランクを 100%とした場合の裂断長

×： 90.0%未満 紙力低下大

○： 90.0%以上 紙力良好

【0029】

### (4) ろ水性の評価

ダイナミックドレネイジジャー（直径  $10.1 \text{ cm}$ 、高さ  $15.2 \text{ cm}$ 、50メッシュ）を用いて、ろ水性の評価を行った。LBKPを離解機（熊谷理研（株）製）で離解し、0.5重量%パルプスラリーを調製した。このパルプスラリー 500 gをジャーに取り、炭酸カルシウムスラリーを有効分として対パルプ 10重量%、アミド化合物 A を有効分として対パルプ 0.5重量%、カチオン性ポリアクリルアミド A を有効分として対パルプ 0.5重量%を添加し、 $1000 \text{ rpm}$ で 1 分間攪拌しながら、1 分後に下部のコックを 30 秒間開き、ろ水を採取し、その重量を測定した。

ろ水量

×： 450 g 未満 ろ水性不十分

○： 450 g 以上 ろ水性良好

【0030】

(5) 歩留り性の評価

ろ水性評価で採取したろ水をろ紙（J I S P 3801に規定される5種A）でろ過し、ろ紙を105℃で2時間乾燥した後に、ろ水中の固形分重量を測定した。

ろ水中の固形分重量

○： 300 mg 未満 歩留り良好

×： 300 mg 以上 歩留り不十分

これらの結果を第2表に示す。

【0031】

実施例2～10及び比較例1～12

第2表に示したアミド化合物と製紙用添加剤を用いて実施例1と同様に評価を行った。カチオンデンプンは水で1重量％に希釈した後に80℃で30分間攪拌し、糊化してから使用した。これらの結果を第2表に示す。

【0032】

【表 2】

第2表-1

	アミド化合物		製紙用添加剤	
	種類	添加量	種類	添加量
実施例1	A	0.5	カチオン性ポリアクリルアミドA	0.5
実施例2	B	0.8	両性ポリアクリルアミドA	0.8
実施例3	C	0.3	両性ポリアクリルアミドB	0.2
実施例4	D	0.6	カチオン性ポリアクリルアミドB	0.5
実施例5	E	0.5	両性ポリアクリルアミドA	0.3
実施例6	F	1.0	両性ポリアクリルアミドB	0.7
実施例7	G	0.6	カチオン性ポリアクリルアミドA	0.7
実施例8	H	1.2	カチオン性ポリアクリルアミドA	1.0
実施例9	I	0.4	両性ポリアクリルアミドB	0.5
実施例10	J	0.7	カチオン性ポリアクリルアミドB	0.4
比較例1	—	—	—	—
比較例2	—	—	カチオン性ポリアクリルアミドA	0.5
比較例3	K	1.0	両性ポリアクリルアミドA	0.4
比較例4	L	0.7	両性ポリアクリルアミドB	0.5
比較例5	M	0.5	カチオン性ポリアクリルアミドA	0.6
比較例6	N	0.9	カチオン性ポリアクリルアミドB	0.6
比較例7	O	0.8	両性ポリアクリルアミドB	0.6
比較例8	P	1.2	両性ポリアクリルアミドB	1.0
比較例9	ジオレイルジメチルジメチル アンモニウムクロリド	0.3	カチオン性ポリアクリルアミドB	1.0
比較例10	Q	0.5	両性ポリアクリルアミドA	0.5
比較例11	A	0.7	カチオンデンプン	0.7
比較例12	E	0.6	—	—

【0033】

【表3】

第2表-2

	崇高効果			紙力		ろ水性		歩留り	
	密度	%	評価	裂断長 (km)	%	評価	ろ水量 (ml)	ろ水量 (mg)	評価
実施例1	0.600	91.6	○	4.20	95.2	○	466	262	○
実施例2	0.590	90.1	○	4.16	94.3	○	469	260	○
実施例3	0.611	93.3	○	4.25	96.4	○	459	266	○
実施例4	0.601	91.8	○	4.18	94.8	○	467	263	○
実施例5	0.605	92.4	○	4.25	96.4	○	461	266	○
実施例6	0.597	91.1	○	4.18	94.8	○	466	258	○
実施例7	0.603	92.1	○	4.19	95.0	○	465	260	○
実施例8	0.591	90.2	○	4.12	93.4	○	472	253	○
実施例9	0.603	92.1	○	4.17	94.6	○	465	265	○
実施例10	0.599	91.5	○	4.15	94.1	○	464	259	○
比較例1	0.655	100.0	×	4.41	100.0	○	433	308	×
比較例2	0.656	100.2	×	4.54	102.9	○	460	254	○
比較例3	0.646	98.6	×	4.46	101.1	○	455	265	○
比較例4	0.637	97.3	×	4.32	98.0	○	457	266	○
比較例5	0.645	98.5	×	4.35	98.6	○	458	267	○
比較例6	0.648	98.9	×	4.44	100.7	○	457	267	○
比較例7	0.640	97.7	×	4.31	97.7	○	460	268	○
比較例8	0.642	98.0	×	4.39	99.5	○	460	251	○
比較例9	0.633	96.6	×	3.77	85.5	×	459	248	○
比較例10	0.630	96.2	×	4.21	95.5	○	456	264	○
比較例11	0.595	90.8	○	3.65	82.8	×	458	304	×
比較例12	0.597	91.1	○	3.41	77.3	×	457	305	×

【0034】

(注)

カチオン性ポリアクリルアミドA：星光化学工業（株）製「スターガムKX-12」

カチオン性ポリアクリルアミドB：ハイモ（株）製「ハイモロックDR-1500」

両性ポリアクリルアミドA：荒川化学工業（株）製「ポリストロン462」

両性ポリアクリルアミド B：星光化学工業（株）製「ポリアクロン 3 8 0 R」

カチオンデンプン：ロケット社製「H I - C A T 2 6 0」

#### 【 0 0 3 5 】

比較例 1 は本発明のアミド化合物及び製紙用添加剤を使用していないので、嵩高効果、ろ水性、歩留りが十分でない。比較例 2 は本発明のアミド化合物を使用していないので、嵩高効果が十分でない。比較例 3 及び比較例 4 はアミド化合物の原料であるカルボン酸の炭素数が本発明の範囲より小さいので嵩高効果が十分でない。比較例 5 及び比較例 6 は一般式（I）又は一般式（II）で表される化合物が本発明の範囲を外れているので、嵩高効果が十分でない。比較例 7 及び比較例 8 はアミド化合物の原料であるカルボン酸と一般式（I）又は一般式（II）で示される化合物のモル比が本発明の範囲を外れているので、嵩高効果が十分でない。比較例 9 はジオレイルジメチルアンモニウムクロリドが本発明のアミド化合物ではないので、嵩高効果十分でなく、また紙力の低下も大きい。比較例 1 0 はアミド化合物の 0. 1 重量％水分散液の表面張力が本発明の範囲を外れているので、嵩高効果が十分でない。比較例 1 1 は製紙用添加剤が本発明のポリアクリルアミド系高分子化合物ではないので、紙力の低下が大きく、また歩留りも十分でない。比較例 1 2 は本発明の製紙用添加剤を使用していないので、紙力の低下が大きく、歩留りも十分でない。

#### 【 0 0 3 6 】

##### 【発明の効果】

本発明の紙の製造方法によれば、紙力を低下させることなく、嵩高な紙を得ることができると共に、抄紙工程でのろ水性と歩留りを向上させることができる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 紙力を低下させることなく、嵩高な紙を得ることができると共に、抄紙工程でのろ水性と歩留りを向上させることができる紙の製造方法を提供すること。

【解決手段】 (A) (a) 炭素数 12～22 のカルボン酸と、一般式 (I)  $\text{H}_2\text{N}-\text{R}^1-(\text{NH}-\text{R}^1)_n-\text{NH}_2 \cdots$  (I) ( $\text{R}^1$  は  $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$  のアルキレン基、 $n$  は 1～3 の整数) で表されるポリアルキレンポリアミンを、モル比 1.7 : 1 ないし  $(n+1.3) : 1$  の割合で反応させて得られるアミドアミン化合物、その酸塩及び四級アンモニウム塩、並びに (b) 炭素数 12～22 のカルボン酸と、一般式 (II)  $\text{R}^2-(\text{NH}-\text{R}^3)_m-\text{NH}_2 \cdots$  (II) ( $\text{R}^2$  は  $\text{C}_{12} \sim \text{C}_{22}$  のアルキル基又はアルケニル基、 $\text{R}^3$  は  $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$  のアルキレン基、 $m$  は 1～3 の整数) で表されるアルキルポリアミンを、モル比 0.7 : 1 ないし 1.3 : 1 の割合で反応させて得られるアミドアミン化合物、その酸塩及び四級アンモニウム塩の中から選ばれる少なくとも一種からなり、かつ 0.1 重量% 水分散液の表面張力が 10～60 mN/m の範囲内にあるアミド化合物と、(B) ポリアクリルアミド系高分子化合物を用いる紙の製造方法である。

【選択図】 なし

特願 2 0 0 3 - 0 8 0 1 1 4

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [ 0 0 0 0 0 4 3 4 1 ]

1. 変更年月日 1 9 9 4 年 1 1 月 9 日

[変更理由] 住所変更

住 所 東京都渋谷区恵比寿四丁目 2 0 番 3 号

氏 名 日本油脂株式会社